



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 611 744 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94101811.1**

51 Int. Cl.⁵: **C07C 17/00, C07C 19/08**

22 Anmeldetag: **07.02.94**

30 Priorität: **19.02.93 DE 4305164**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.94 Patentblatt 94/34

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: **Bielefeldt, Dietmar, Dr.**
Beuthener Strasse 13
D-40883 Ratingen (DE)

Erfinder: **Lui, Norbert, Dr.**
Roggendorfstrasse 55
D-51061 Köln (DE)

Erfinder: **Marhold, Albrecht, Dr.**
Carl-Duisberg-Strasse 329
D-51373 Leverkusen (DE)

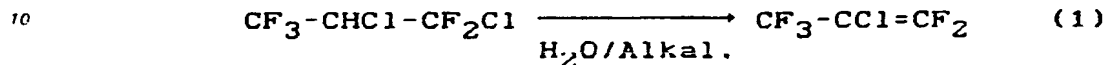
54 Verfahren zur Herstellung von **1,1,1,3,3-Pentafluorpropan**.

57 **1,1,1,3,3-Pentafluorpropan** wird auf besonders vorteilhafte Weise hergestellt, indem man **1,1,1,3,3-Pentafluor-2-dichlorpropan** oder **1,1,1,3,3-Pentafluor-2,2,3-trichlorpropan** oder beliebige Mischungen beider katalytisch hydriert.

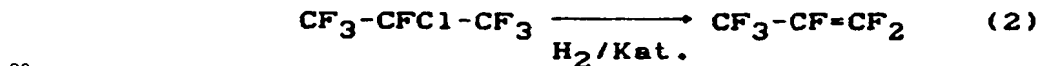
EP 0 611 744 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan. 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan ist neuerdings von besonderem Interesse, da es als Ersatzstoff für FCKW's eingesetzt werden kann.

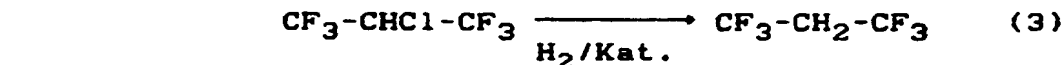
Aus J. Am. Chem. Soc. 70, 2023 (1948) ist bekannt, daß es sich bei 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,3-dichlorpropan um eine empfindliche Verbindung handelt, die leicht, z.B. in verdünnter wäßriger Alkalilauge, in die ungesättigte Verbindung 1,1,1,3,3-pentafluor-2-chlorpropen übergeht (siehe Reaktionsgleichung (1)).



Aus EP-A 434 408 ist bekannt, daß 2-Chlor-heptafluorpropan durch katalytische Umsetzung mit Wasserstoff in die ungesättigte Verbindung Hexafluorpropen übergeht (siehe Reaktionsgleichung (2)).



Aus DE-A 4 004 495 ist bekannt, daß 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-chlorpropan durch katalytische Umsetzung mit Wasserstoff bei hohem Umsatz und guter Selektivität in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan übergeht (siehe Reaktionsgleichung (3)).



Gemäß WO 90/8753 werden u.a. $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2$ -Gruppen enthaltende fluorierte und chlorierte Propane katalytisch mit Wasserstoff umgesetzt. Dabei findet in fast allen Fällen gar keine oder nur in äußerst geringem Umfang eine Hydrodechlorierung der CF_2Cl -Gruppe statt. Charakteristische Beispiele für gemäß WO 90/8753 an fluorierten und chlorierten Propanen mit CF_2Cl -Gruppen ablaufende Reaktionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel Nr. aus WO 90/8753	eingesetzte Verbindung	Selektivität der Hydrodehalogenierung an einzelnen Atomgruppen
4-11	$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CFCl_2 i 99,6 % CF_2Cl i 3,9 % CF_2Cl e 0,1 %
4-25	$\text{CFH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CFH_2 i 98,1 % CF_2Cl i 11,2 % CF_2Cl e 1,1 %
4-33	$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CFCl_2 i (98,8 %) ^{*)} CF_2Cl i (98,8 %) ^{*)} CF_2Cl e -
6-11	$\text{CCl}_2\text{H-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CCl_2H i 98,8 % CF_2Cl i 0,3 % CF_2Cl e -
6-21	$\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CCl_3 i 95,7 % CF_2Cl i - CF_2Cl e -
6-26	$\text{CClH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CClH_2 i 98,1 % CF_2Cl i 1,9 % CF_2Cl e -
6-30	$\text{CH}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	CH_3 i (68,9 %) ^{*)} CF_2Cl i (68,9 %) ^{*)} CF_2Cl e -

In Tabelle 1 bedeutet "e" die Selektivität für die Hydrodechlorierung, die selektiv an der CF_2Cl -Gruppe abläuft, d.h. ohne daß Reaktionen an anderen Atomgruppen stattfinden. "i" bedeutet die Selektivität für Hydrodehalogenierungen an der jeweils angegebenen Atomgruppe, unabhängig davon, ob auch Reaktionen an anderen Atomgruppen stattfinden (inklusive). Die mit ^{*)} bezeichneten Reaktionen sind keine Hydrodehalogenierungen, sondern Isomerisierungen.

Aus alledem ergibt sich, daß bei fluorierten und chlorierten Propanen, die einen $\text{CF}_2\text{Cl-CCIX}$ -Molekülteil enthalten (X = H oder Cl), dieser Molekülteil offenbar nicht mit akzeptablen Selektivitäten in einen $\text{CF}_2\text{H-CH}_2$ -Molekülteil überführen läßt, ohne das ganz überwiegend andere Reaktionen ablaufen.

Zur Herstellung von $\text{CF}_3\text{-CCIX-CF}_2\text{H}$ ist bisher nur ein Verfahren bekannt (US 3 585 245), bei dem in einer mehrstufigen, umständlichen Synthese von $\text{CF}_3\text{-CO-CF}_2\text{Cl}$ ausgegangen wird und nur unzureichende Ausbeuten erzielbar sind.

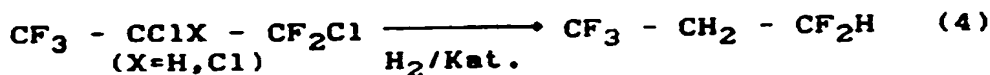
Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man fluorierte und chlorierte Propanderivate der Formel (I)



in der

X für Wasserstoff oder Chlor steht,
katalytisch hydriert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit folgender Reaktionsgleichung (4) illustriert werden:



In das erfindungsgemäße Verfahren kann man 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,3-dichlorpropan oder 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,2,3-trichlorpropan oder beliebige Mischungen beider einsetzen. Bevorzugt kommt 1,1,1,3,3-Pentafluor-

2,3-dichlorpropan ($\text{CF}_3\text{CClHCF}_2\text{Cl}$) zum Einsatz.

Einsatzprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise ausgehend von Pentachlorpropan entweder durch katalytische Umsetzung mit Fluorwasserstoff oder durch gleichzeitige Umsetzung mit Fluorwasserstoff und Chlor zugänglich. Man kann auch 1,1,1-Trifluor-2,3,3-trichlorpropan-2 mit Fluorwasserstoff und Chlor umsetzen und so 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,2,3-trichlorpropan erhalten.

Als Wasserstoff für die erfindungsgemäße katalytische Hydrierung kann man handelsüblichen Wasserstoff einsetzen, der frei von Schwefelwasserstoff ist und beispielsweise eine Reinheit von 99,9 % oder mehr hat.

Als Katalysatoren kommen übliche Hydrierkatalysatoren in Frage, insbesondere solche, die Nebengruppenelemente in elementarer Form oder in Form von Verbindungen, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial aufgebracht, enthalten. Geeignete Nebengruppenelemente sind insbesondere Nickel, Palladium und Platin. Besonders bevorzugte Katalysatoren enthalten elementares Palladium auf einem Träger, beispielsweise auf Aktivkohle, Spinellen oder anderen für solche Zwecke bekannten Trägermaterialien.

Es ist vorteilhaft, den Wasserstoff im Überschuß einzusetzen. Beispielsweise kann man pro Mol Edukt 1,8 bis 50 Mol, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Wasserstoff einsetzen.

Bei der erfindungsgemäßen katalytischen Hydrierung kann das Edukt in der Gasphase oder in der flüssigen Phase vorliegen. Vorzugsweise arbeitet man mit gasförmigem Edukt an einem festangeordneten Katalysator.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 500 °C und Drucken von 0,1 bis 50 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen von 150 bis 450 °C und Drucke von 0,1 bis 5 bar.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, die Katalysatoren, insbesondere Trägerkatalysatoren, die für kontinuierliche Verfahren in der Gasphase vorgesehen sind, vor der Beaufschlagung mit Edukt zu konditionieren. Das kann z.B. durch Überleiten von Stickstoff und anschließend von Wasserstoff erfolgen, jeweils bei erhöhter Temperatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich.

Bei der erfindungsgemäßen katalytischen Hydrierung entsteht als Nebenprodukt Chlorwasserstoff. Dieser kann aus dem Reaktionsgemisch beispielsweise durch Waschen mit Wasser entfernt werden.

Bei einer beispielhaft erläuterten kontinuierlichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die den Reaktor verlassenden Produkte zunächst mit Wasser gewaschen und dann durch Kondensation gesammelt. In vielen Fällen kann dieses Kondensat direkt weiter verwendet werden. Erwünschtenfalls kann man daraus, z.B. durch Destillation, gereinigtes 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan erhalten.

Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand der Technik ist ausgesprochen überraschend, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan bei Umsätzen von über 99 % in Selektivitäten von über 90 % hergestellt werden kann.

Beispiele

Herstellung von geeigneten Ausgangsprodukten (nicht erfindungsgemäß)

A)

In einem Laborautoklaven wurden 800 ml Fluorwasserstoff und 60 g Antimonpentachlorid vorgelegt und 500 g Hexachlorpropan bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde Stickstoff aufgedrückt (10 bar) und die Reaktionsmischung 5 Stunden lang auf 130 °C erhitzt, wobei der entstehende Chlorwasserstoff kontinuierlich entspannt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und die organische Phase abgetrennt. So wurden 325 g 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,3-dichlorpropan mit einer Reinheit von 96 Gew.-% erhalten.

B)

In einem Laborautoklaven wurden 600 ml Fluorwasserstoff und 45 g Antimonpentachlorid vorgelegt und 270 g 1,1,1-Trifluor-2,3,3-trichlorpropan-2 bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde Stickstoff aufgedrückt (10 bar) und die Reaktionsmischung 3 Stunden lang auf 120 °C erhitzt, wobei der entstehende Chlorwasserstoff kontinuierlich entspannt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und die organische Phase abgetrennt. So wurden 212 g 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,3-dichlorpropan in einer Reinheit von 98 Gew.-% erhalten.

Erfindungsgemäße BeispieleAllgemeines:

5 Die folgenden Beispiele wurden in einem senkrecht angeordneten, elektrisch beheizten Reaktionsrohr aus Nickel (Länge 31 cm, Durchmesser 3,6 cm), in das 150 ml Trägerkatalysatoren eingefüllt worden waren, durchgeführt. Vor Beginn der Reaktion wurde der Katalysator 1 Stunde lang mit 25 NI Stickstoff pro Stunde und 1,5 Stunden mit 45 NI Wasserstoff pro Stunde konditioniert, wobei die Temperatur jeweils bei 225 °C lag.

10 Danach wurden die folgenden Hydrierungen durchgeführt. Dabei wurden die den Reaktor verlassenden Produkte zuerst mit Wasser von Salzsäuregas gereinigt und dann bei -78 °C kondensiert. Die Analyse der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe einer gekoppelten Gaschromatographie/Massenspektroskopie und mit ^1H - und ^{19}F -NMR- Spektroskopie. Der Umsatz lag bei allen Beispielen über 99 %.

15 Im Einzelnen wurden folgende Hydrierungen durchgeführt:

Beispiel 1:

Einsatzmengen: 0,2 Mol/h $\text{CF}_3\text{-CHCl-CF}_2\text{Cl}$ und
 20 0,54 Mol/h Wasserstoff
 Reaktionsbedingungen: 250 °C, Normaldruck
 Katalysator: Palladium auf Aktivkohle (5 g/l)
 Katalysatorbelastung: 273 g/l·h
 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{H}$ wurde in einer Selektivität von 93,5 % erhalten.

25

Beispiel 2

Einsatzmengen: 0,2 mol/h $\text{CF}_3\text{-CHCl-CF}_2\text{Cl}$ und
 0,54 mol/h Wasserstoff
 30 Reaktionsbedingungen: 300 °C, Normaldruck
 Katalysator: Palladium auf Aktivkohle (5 g/l)
 Katalysatorbelastung: 271 g/l·h
 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{H}$ wurde in einer Selektivität von 95 % erhalten.

35 Beispiel 3

Einsatzmengen: 0,2 mol/h $\text{CF}_3\text{-CHCl-CF}_2\text{Cl}$ und
 0,8 mol/h Wasserstoff
 Reaktionsbedingungen: 350 °C, Normaldruck
 40 Katalysator: Palladium auf Aktivkohle (5 g/l)
 Katalysatorbelastung: 271 g/l·h
 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{H}$ wurde in einer Selektivität von 91,5 % erhalten.

Beispiel 4

45

Einsatzmengen: 0,1 mol/h $\text{CF}_3\text{-CHCl-CF}_2\text{Cl}$ und
 1,35 mol/h Wasserstoff
 Reaktionsbedingungen: 300 °C, Normaldruck
 Katalysator: Palladium auf $\text{MgO/Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (10 g/l)
 50 Katalysatorbelastung: 140 g/l·h
 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{H}$ wurde in einer Selektivität von 91,3 % erhalten.

Beispiel 5

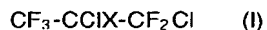
55 Einsatzmengen: 0,22 mol/h $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$ und
 1,61 mol/h Wasserstoff
 Reaktionsbedingungen: 300 °C, Normaldruck
 Katalysator: Palladium auf Aktivkohle (5 g/l)

Katalysatorbelastung: 223 g/l·h
 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{H}$ wurde in einer Selektivität von 93,5 % erhalten.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, dadurch gekennzeichnet, daß man fluorierte und chlorierte Propanderivate der Formel (I)



10

in der

X für Wasserstoff oder Chlor steht,
 katalytisch hydriert.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,3-dichlorpropan oder 1,1,1,3,3-Pentafluor-2,2,3-trichlorpropan oder beliebige Mischungen beider einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren einsetzt, die Nebengruppenelemente in elementarer Form oder in Form von Verbindungen enthalten.

20

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren einsetzt, die Nebengruppenelemente in elementarer Form oder in Form von Verbindungen auf Trägermaterial enthalten.

25

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol Edukt 1,8 bis 50 mol Wasserstoff einsetzt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem gasförmigen Edukt an einem fest angeordneten Katalysator arbeitet.

30

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Temperaturen von 50 bis 500 °C durchführt.

35

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Drucken von 0,1 bis 50 bar durchführt.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1811

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D, A	EP-A-0 442 075 (BAYER AG) * Seite 3; Ansprüche 8,9; Beispiele 5-7 * -----	1-8	C07C17/00 C07C19/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. März 1994	Prüfer Bonnevalle, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 03.82 (P04C0)

THIS PAGE BLANK (USPTO)